

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-026029

(43)Date of publication of application : 27.01.1995

(51)Int.Cl.

C08J 5/06  
B29C 70/10  
D02J 1/12  
D07B 1/16  
// B29K 21:00  
B29K279:00  
B29K281:00

(21)Application number : 05-170627

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 09.07.1993

(72)Inventor : TAKAHASHI SHUJI  
KANEHIRA NAOKI  
IMAMIYA OSAMU  
NAKAKITA KAZUMASA  
FUKUTOMI TAKAYUKI

## (54) CORD-RUBBER COMPOSITE AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cord-rubber composite exhibiting an improved adhesion between reinforcing fiber and rubber and an excellent reinforcing effect by coating a cord of a specifically twisted PBO or PBT fiber with an epoxy compd. and then with a mixture comprising a resorcin-formaline precondensate and a rubber latex and burying the coated cord in a rubber matrix.

CONSTITUTION: A PBO(poly-p-phenylene benzobisoxazole) or PBT(poly-p-phenylene benobisthiazole) is twisted to a number of twist of 0-2,500 to give a cord. The cord is impregnated with an aq. soln. or dispersion of an epoxy compd., heated at 160-250° C, then impregnated with a mixture comprising a resorcin-formalin precondensate and a rubber latex, and dried at 160-250° C). Thus treated cord is buried in a rubber to give a cord-rubber composite.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3447332

[Date of registration] 04.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-26029

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/06		7310-4F		
B 2 9 C 70/10				
D 0 2 J 1/12	1 0 2			
D 0 7 B 1/16				
		7310-4F	B 2 9 C 67/ 14	X
審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-170627

(22) 出願日 平成5年(1993)7月9日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 高橋 修二

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 兼平 尚樹

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 今宮 督

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コード・ゴム複合体とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 P B O繊維又はP B T繊維とゴムとの接着性を向上し、優れた補強効果を有するコード・ゴム複合体とその製造方法を提供すること。

【構成】 本発明のコード・ゴム複合体は、ポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール繊維又はポリパラフェニレンベンズビスチアゾール繊維に燃係数Kが0~2500の範囲となるように燃りを加えてコードとし、このコードにエポキシ化合物の水溶液もしくは水分散液を含浸させた後に該コードを160℃~250℃の温度で加熱し、ついでレゾルシン・ホルマリン初期縮合物とゴムラテックスからなる混合液に浸漬後に160℃~250℃の温度で加熱し、その後、このように処理したコードをコートゴムに埋設してなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール繊維又はポリパラフェニレンベンズビスチアゾール繊維に $K=T\sqrt{D}$ （但し、 $T$ はコード10cm当りの撚り数、 $D$ は総デニール数）で表わされる撚係数 $K$ が0～2500の範囲の撚りが与えられたコードが、エポキシ化合物の被膜とその上のレゾルシン・ホルマリン初期縮合物とゴムラテックスからなる混合組成物被膜とを介してゴムマトリックス中に埋設されたコード・ゴム複合体。

【請求項2】 ポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール繊維又はポリパラフェニレンベンズビスチアゾール繊維に $K=T\sqrt{D}$ （但し、 $T$ はコード10cm当りの撚り数、 $D$ は総デニール数）で表わされる撚係数 $K$ が0～2500の範囲となるように撚りを加えてコードとし、このコードにエポキシ化合物の水溶液もしくは水分散液を含浸させた後に該コードを160℃～250℃の温度で加熱し、ついでレゾルシン・ホルマリン初期縮合物とゴムラテックスからなる混合液に浸漬後に160℃～250℃の温度で加熱し、その後、このように処理したコードをゴムに埋設してなるコード・ゴム複合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高度に優れた補強効果を有するコード・ゴム複合体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ヘテロ環含有芳香族系ポリマーからなる繊維の中で、ポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール（PBO）繊維およびポリパラフェニレンベンズビスチアゾール（PBT）繊維は、アラミド繊維（芳香族ポリアミド繊維）の約2倍の強度と引張弾性を有する。このため、これらPBO繊維又はPBT繊維をタイヤ、コンベアベルトなどのゴム製品の補強材として使用することができればアラミド繊維の場合に比してその繊維の使用量を低減しながらさらに高い補強効果が与えられ、コード・ゴム複合体の軽量化の達成が期待できる。

【0003】 しかしながら、これらのPBO繊維又はPBT繊維のコードは、その分子骨格上ゴムに対して不活性であるため、ゴムとの接着性がわるいという問題があるので、その実現が難しかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、PBO繊維又はPBT繊維のゴムとの接着性を向上し、優れた補強効果を有するコード・ゴム複合体およびその製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明のコード・ゴム複合体は、ポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール繊維（PBO繊維）又はポリパラフェニレンベンズビスチアゾール繊維（PBT繊維）に $K=T\sqrt{D}$ （但し、 $T$ は

コード10cm当りの撚り数、 $D$ は総デニール数）で表わされる撚係数 $K$ が0～2500の範囲の撚りが与えられたコードが、エポキシ化合物の被膜とその上のレゾルシン・ホルマリン初期縮合物とゴムラテックスからなる混合組成物被膜とを介してゴムマトリックス中に埋設されてなることを特徴とする。

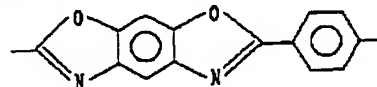
【0006】 また、本発明のコード・ゴム複合体の製造方法は、ポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール繊維（PBO繊維）又はポリパラフェニレンベンズビスチアゾール繊維（PBT繊維）に $K=T\sqrt{D}$ （但し、 $T$ はコード10cm当りの撚り数、 $D$ は総デニール数）で表わされる撚係数 $K$ が0～2500の範囲となるように撚りを加えてコードとし、このコードにエポキシ化合物の水溶液もしくは水分散液を含浸させた後に該コードを160℃～250℃の温度で加熱し、ついでレゾルシン・ホルマリン初期縮合物とゴムラテックスからなる混合液に浸漬後に160℃～250℃の温度で加熱し、その後、このように処理したコードをゴムに埋設してなることを特徴とする。

【0007】 このように本発明では、所定の処理を施したPBO繊維又はPBT繊維のコードを用いるために、コードとゴムとの接着性を高めることが可能となる。以下、本発明の構成につき詳しく説明する。

## (1) コード

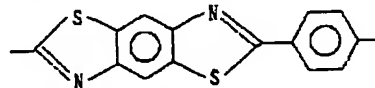
本発明で用いるコードは、PBO繊維又はPBT繊維に前記したように撚係数 $K$ が0～2500の範囲、好ましくは150～2000の範囲となるように撚りを加えてコードとしたものである。PBO繊維は、下記の化学構造を構成単位とするポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール（PBO）の繊維である。

## 【0008】



また、PBT繊維は、下記の化学構造を構成単位とするポリパラフェニレンベンズビスチアゾール（PBT）の繊維である。

## 【0009】



撚係数 $K$ を0～2500の範囲としたのは、あまり大きくするとPBO繊維、PBT繊維の高強力、高弾性率の特性を活かせなくなるからである。例えば、 $K=0$ 付近はゴムホースを構成する補強コードに適しており、 $K=2500$ 付近はタイヤのカーカスコードに適している。 $K$ が2500を超えるとコードの剛性が高くなりすぎてしまう。

【0010】 このように撚りを加えたコードには、ゴムとの接着性を向上させるため次のような2段階処理を行う。すなわち、まず、エポキシ化合物の水溶液もしくは水分散液を含浸させた後に160℃～250℃の温度で加熱

し（第1段処理）、ついでレゾルシン・ホルマリン初期縮合物とゴムラテックスからなる混合液に浸漬後に 160～250℃の温度で加熱する（第2段処理）という処理を施す。

【0011】第1段処理で用いるエポキシ化合物は、1分子中に少なくとも1個以上、好ましくは2個以上のエポキシ基を有するものがよい。このエポキシ化合物は、多価アルコールもしくは多価フェノールとエピクロロヒドリンとの反応生成物をアルカリ処理することによって得られる。この際のも多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサトリオール、ポリアクリルアルコール、ポリビニルアルコール、イノシトール、トリメチロールプロパン、1, 4-ジメチロールベンゼン等が用いられる。多価フェノールとしては、例えば、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスフェノールA、フロログリシノール、カテコール等が用いられる。このエポキシ化合物は、水に溶解もしくは分散させた水溶液又は水分散液として用いられる。エポキシ化合物としては芳香環を有する2官能以上のものが好ましい。芳香環を有するとPBO又はPBTに化学構造上類似するようになるので、これらに対する親和性が高まるからである。なお、エポキシ化合物に対して、ゴムラテックスとその架橋剤を併用するのがより好ましい。

【0012】第2段処理で用いるレゾルシン・ホルマリン初期縮合物とゴムラテックスからなる混合液（RFL）としては、ゴムとタイヤコードとの接着に通常用いられるものを使用すればよい。ゴムラテックスは、例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、NBR、クロロブレンゴム等のゴムの水分散液である。RFLにはアジリジン系化合物、ブロックダイソシアネート

などを添加するのが好ましい。

【0013】また、第1段処理および第2段処理の各加熱温度を 160℃～250℃としたのは、160℃未満では接着力が充分得られない結果となり、一方、250℃を超えるとエポキシ化合物やRFLが酸化劣化して接着力が低下するからである。なお、各加熱は、コードに0.2g/d～2.0g/dのテンションをかけながら行うのが好ましい。

## (2) ゴム

タイヤのベルト層、カーカス層、コンベアベルト、ホース等のゴム製品を構成する通常のゴム組成物を用いればよい。すなわち、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、クロロブレンゴム、NBR等のゴムに対し、カーボンブラック、硫黄等の配合剤を配合してなる配合物である。このゴム組成物には、レゾルシン・ホルマリン樹脂（RF樹脂）とメチレンドナーを配合するのが好ましい。

【0014】(3) 本発明のコード・ゴム複合体は、前記コードを前記ゴムに埋設してなるものである。このコード・ゴム複合体は、前記コードを未加硫の前記ゴムに埋設し、常法により加硫一体化することにより得ることができる。この場合に用いるコードの形態は、コード単独形態であってもよく、スタレ状や織物状であってもよい。

## 【0015】

【実施例】PBO繊維コード(1000D/2、35×35、撓係数K=1565)に対し、表1に示す第1段処理液（重量部）および表2に示す第2段処理液（重量部）を用いて、テンション(g/d)をかけながら加熱処理を行った。この場合の温度およびテンションの値を表3に示す。なお、第1段処理および第2段処理において、加熱に先立って乾燥処理した(120℃×0.2g/d)。

## 【0016】

表1（第1段処理液）

	A	B	C	D	E
水	100	98.0	98.0	92.0	72.8
エポキシ化合物	—	EX313	EX614	EM125	EM125
ゴムラテックス *	—	2.0	2.0	8.0	8.0
ブロックダイソシアネート **	—	—	—	—	12.5
					6.7

注)

EX313 グリセロールポリグリシジルエーテル、2官能、ナガセ化成工業(株)製。

【0017】EX614 ソルビトールポリグリシジルエーテル、3.6官能、ナガセ化成工業(株)製。

EM125 エポキシクレゾールノボラック樹脂エマルジョ

ン、全固形分25%、ナガセ化成工業(株)製。

\* 日本ゼオン 2518FS(Vpラテックス)(40%)。

\*\* 明成化学工業 DM30(εカプロラクタムブロックド-MD1)(30%)。

## 【0018】

表2 (第2段処理液)

イ		ロ	
水	50.3	水	3.5
10%NaOH	2.5	RFL (イ)	85.0
RF樹脂 *	2.8	添加剤 ***	11.5
37%ホルマリン	1.9	全固形分 (%)	20.0
ラテックス **	42.5		
全固形分 (%)	20.0		

注)

\* スミカノール700 (75 %)、住友化学工業 (株) 製。

\*\* ニポール2518FS (40 %)、日本ゼオン (株) 製。

\*\*\* ミリオネートMEW (26%) (ジフェニルメタンビス-4, 4'-N, N-ジエチレンウレア)、日本ポリウレタン工業 (株) 製。

つぎに、このように処理したコードを未加硫のゴムブロック中に埋込み深さ5mmで埋設し、加硫条件 148°C×30

分で加硫し、接着力測定用試料を作製した。この試料を用いて下記により接着試験を行い、接着力 (kgf/5mm) を評価した。この結果を表3に示す。ここで用いたコードゴムは下記の配合内容 (重量部) NR/SBR系のものである。ただし、表3中の①は非RF系 (RF樹脂を含まない) を、②はRF系 (RF樹脂を含む) をそれぞれ表わす。

【0019】

## 配 合 内 容 (重量部)

	①非RF系	②RF系
NR (RSS #3)	70	70
SBR (Nipol 1502 : 日本ゼオン)	30	30
亜鉛華	5.0	5.0
ステアリン酸	1.0	1.0
老化防止剤 6C *1	1.5	1.5
プロセス油	7.0	7.0
GPF カーボンブラック	60.0	60.0
硫黄	2.5	2.5
促進剤CZ *2	1.2	1.2
PVI *3		0.5
ペナコライトB-18-S *4		3.0
サイレッツ 964 *5		2.0

注) \*1 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

\*2 N-シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド

\*3 N-(シクロヘキシルチオ) フタルイミド

\*4 インドスペック社製、レゾルシノール樹脂

\*5 アメリカンサイアナミッド社製、ヘキサメトキシメ

チル化メラミン樹脂

接着試験方法: JIS L 1017 化学繊維タイヤコード試験法の接着試験T-テストに準拠し、ゴムブロック中に埋込まれたコードを引き抜くことにより接着力 (kgf/5mm) を評価した。この結果を表3に示す。

【0020】

表 3

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2	実施例 6	比較例 3	比較例 4
第1段処理液	A	B	C	D	E	B	B	B	B	B
第2段処理液	イ	イ	イ	イ	イ	ロ	イ	イ	イ	イ
温度 (℃)	240	240	240	240	240	240	150	180	260	240
テンション (g/d)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1
接着力①	1.8	6.4	7.1	7.8	9.8	8.0	4.2	6.0	5.4	6.6
接着力②	3.3	8.2	9.3	9.6	10.4	9.0	5.7	7.3	6.5	8.1
強力 (kgf)	53.5	51.4	53.1	53.3	50.7	51.1	52.0	52.1	51.6	48.4

表3から明らかなように、比較例1に比して実施例1～3はエポキシ化合物処理により接着力が向上している。また、エポキシ化合物については官能基数が多い方がよいことが判る。クレゾールノボラックはさらに良好である。

【0021】比較例2、3と実施例1、6を比較すると、処理温度が本発明範囲外の場合には接着力が低下することが判る。非RF系コートゴム①とRF系コートゴム②では、RF系コートゴム②を用いる場合の方が接着力が高いことが判る。低テンション処理では強度（強力 (kgf)）が低下することが判る（比較例4）。

#### 【0022】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、PBO繊維又はPBT繊維に所定の擦りを加えてコードとし、このコードに所定の処理を施し、これをゴムに埋設したために、コードとゴムとの接着性を向上させることができる。したがって、本発明によればPBO繊維およびPBT繊維は前述したようにそれぞれアラミド繊維の約2倍の強度と引張弾性を有するため、軽量で耐久性に優れたコード・ゴム複合体の提供が可能となる。このコード・ゴム複合体は、タイヤ、コンベアベルト、ホース等のゴム製品に好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B 2 9 K 21:00

279:00

281:00

(72) 発明者 中北 一誠  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 福富 崇之  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内